

NONFLAMMABLE FOAM BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE FOAM BODY

Publication number: WO03004552 (A1)

Publication date: 2003-01-16

Inventor(s): SAITO HIROMU [JP]; ODA TAKAFUMI [JP]; KAWATO HIROSHI [JP]; KANAI TOSHITAKA [JP]; WATANABE NOBUHIRO [JP]; KONAKAZAWA TAKEHITO [JP]

Applicant(s): IDEMITSU PETROCHEMICAL CO [JP]; SAITO HIROMU [JP]; ODA TAKAFUMI [JP]; KAWATO HIROSHI [JP]; KANAI TOSHITAKA [JP]; WATANABE NOBUHIRO [JP]; KONAKAZAWA TAKEHITO [JP]

Classification:

- international: C08J9/12; C09K21/14; C08J9/00; C09K21/00; (IPC1-7): C08J9/12

- European: C08J9/12B; C09K21/14

Application number: WO2002JP06795 20020704

Priority number(s): JP20010205259 20010705

Also published as:

US2004220289 (A1)
CN1551898 (A)
TW593472 (B)
DE10297023 (T5)
US2006025490 (A1)

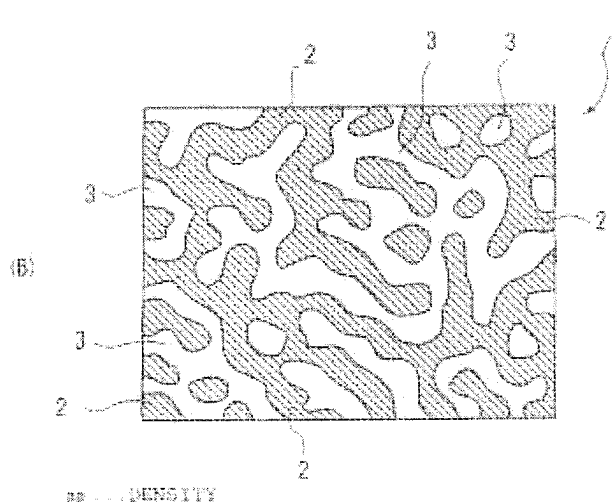
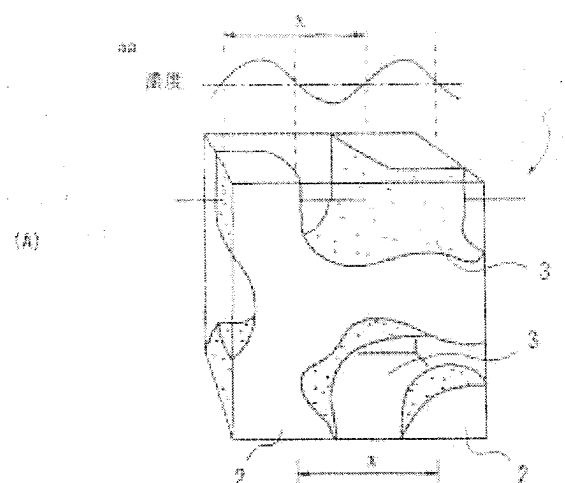
Cited documents:

JP2002207487 (A)
JP2001098103 (A)
EP0610953 (A1)
JP2001040229 (A)
JP7258532 (A)

more >>

Abstract of WO 03004552 (A1)

A method of manufacturing a foam body, comprising the steps of sufficiently mixing and forming a resin composition containing thermoplastic resin and nonflammable agent, penetrating carbon dioxide in supercritical state therein, and degassing the resin composition by cooling and depressurizing to provide a resin foam body (1) of fine and uniform microcellular foam structure, wherein the resin foam body (1) is formed in a cyclic structure having resin phases (2) and porous phases (3) continued to each other, respectively, and twined with each other, whereby the resin foam body (1) suitable for the applications for which high strength, lightweight, and nonflammability are requested such as home electric appliance and OA parts, electronic and electric parts, and car parts can be provided.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003年1月16日 (16.01.2003)

(10) 国際公開番号
WO 03/004552 A1

PCT



WO 03/004552 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(KONAKAZAWA, Takehiro) [JP/JP]: 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 木下 實三, 外(KINOSHITA, Jitsuzo et al.); 〒167-0051 東京都杉並区 荻窪五丁目 2 6 番 1 3 号 荻窪 TMDビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:
国際調査報告書

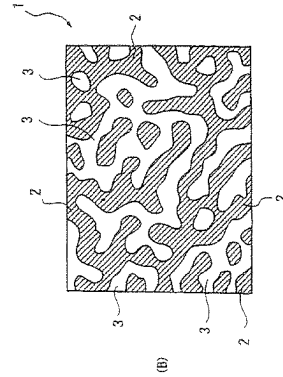
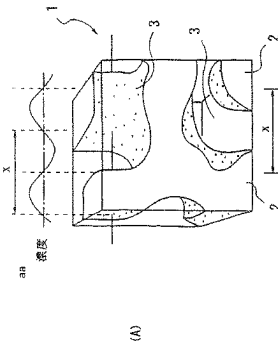
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

[続表有]

(54) Title: NONFLAMMABLE FOAM BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE FOAM BODY

(54) 発明の名称: 難燃性発泡体およびその製造方法

(57) Abstract: A method of manufacturing a foam body, comprising the steps of sufficiently mixing and forming a resin composition containing thermoplastic resin and nonflammable agent, penetrating carbon dioxide in supercritical state therein, and degassing the resin composition by cooling and depressurizing to provide a resin foam body (1) of fine and uniform microcellular foam structure, wherein the resin foam body (1) is formed in a cyclic structure having resin phases (2) and porous phases (3) continued to each other, respectively, and twined with each other, whereby the resin foam body (1) suitable for the applications for which high strength, lightweight, and nonflammability are requested such as home electric appliance and OA parts, electronic and electric parts, and car parts can be provided.



[続表有]

(57) 要約:

熱可塑性樹脂および難燃剤を含有する樹脂組成物を十分に混練して成形し、超臨界状態の二酸化炭素を浸透させる。その後、冷却や減圧により、脱ガスする。この脱ガスにより、微細で均質なマイクロセルラである発泡構造の樹脂発泡体 1 を得る。樹脂発泡体 1 は、樹脂相 2 と気孔相 3 とが各々連続し互いに絡み合った周期構造である。例えば、家電 OA 部品、電子電気部品および自動車部品等のように高強度、軽量かつ難燃性を求められる用途に適した樹脂発泡体 1 を得ることができる。

難燃性発泡体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、難燃性の樹脂組成物を微細に発泡させた難燃性発泡体およびその製造方法、特に発泡セル径が10μm以下または1周期の長さが5nm以上100μm以下であるマイクロセルを有した難燃性発泡体およびその製造方法に関する。

10 背景技術

従来、OA機器、電気電子機器および部品、自動車部品などは、強度、剛性、耐衝撃性などの物性を維持あるいは改良しつつ、軽量化および難燃化が強く求められている。このような要望に応えるため、超臨界状態を用いたマイクロセル発泡法が提案されているが、実用に耐え得る難燃性を付与されたマイクロセル構造の難燃性発泡体は得られていなかった。

発明の開示

本発明は、鋭意検討した結果、例えばOA機器、電子電気部品および自動車部品の実用に耐え得る高い難燃性を持ち、かつ均質で微細な発泡構造であるマイクロセル構造の難燃性発泡体およびその製造方法を提供することを目的とする。

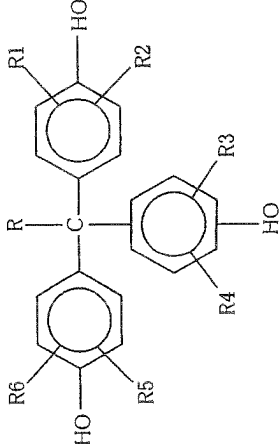
20 本発明の難燃性発泡体は、熱可塑性樹脂および難燃剤を含有する樹脂組成物に超臨界状態ガスが浸透され、この超臨界状態ガスが浸透された前記樹脂組成物を脱ガスさせて得られたことを特徴とする。

25 この発明では、熱可塑性樹脂および難燃剤を含有する樹脂組成物に超臨界状態ガスを浸透した後脱ガスして得られる。このことにより、難燃性の発現およびマイクロセルが均質かつ微細に発生する。

本発明において、熱可塑性樹脂は、目的に応じて適宜選択して良く、複数の熱可塑性樹脂のアロイでもよい。例えば、樹脂として、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテル、ABS、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアレート、ポリエーテルイミドなどのポリイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルニトリル、各種熱可塑性エラストマーなどが用いられる。

そして、これら樹脂の中でも、特にOA機器、電気電子機器および部品などへ頻繁に用いられるポリカーボネート(PC)は、本発明を適用することにより本発明のメリットが発現する点で好ましい。なお、ポリカーボネートは単独で用いても良く、他の熱可塑性樹脂、例えば前記に列記した樹脂とブレンドして用いても適用できる。さらに、分岐を持つポリカーボネート(分岐PC)、またはポリオルガノシロキサン部を含むポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、もしくは両者の混合物を用いることが、均質で緻密なマイクロセルを持つ難燃性発泡体を製造するうえで好ましい。なお、これらポリカーボネートは、公知の物を適用できる。例えば、特開平7-258532号公報に開示された一般的なPC、分岐PC、PC-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることができ

20 また、分岐ポリカーボネートは、分岐剤として、以下に示す一般式(I)のものが用いられる。

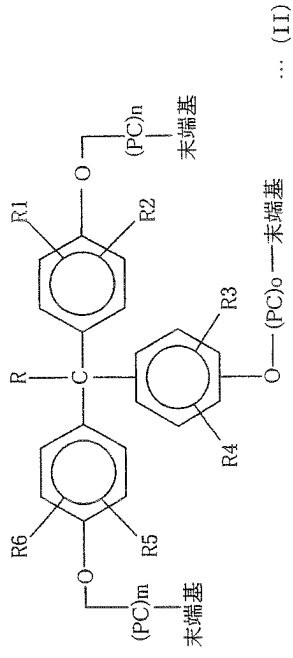


この一般式 (I) で表される化合物から誘導された分岐核構造を有する分岐状ポリカーボネートが用いられる。ここで、Rは水素原子または炭素数1～5のアシル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などである。また、R1～R6は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、フッ素および沃素など）、または炭素数1～5のアシル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基およびn-ペンチル基など）であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。そのうち、Rとしては、メチル基が好ましく、また、R1～R6としては、それぞれ水素原子が好ましい。

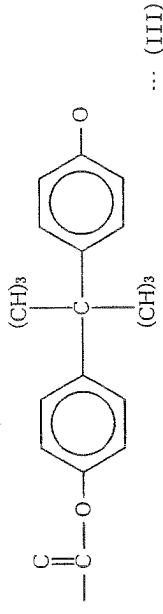
そして、一般式 (I) で表される化合物としては、具体的には、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -ロパン、1, 1, 1-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) -メタン、1, 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) -エタンなどが挙げられる。これらの中では、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -アルカン類が好ましく、特に、Rがメチル基、R1～R6がそれぞれ水素原子である1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル)

ル) -エタンが好適である。

本発明における分岐状ポリカーボネートは具体的には、以下に示す式 (II) で表わされるものである。

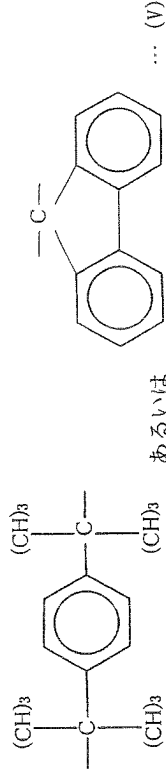


ここで、式 (II) 中、m, nおよびoは、整数であり、PCはポリカーボネート部分を示す。上記分岐状ポリカーボネートにおいて、PCとして、例えば原料成分としてビスフェノールAを使用した場合には、下記の式 (III) で示す式の繰り返し単位となる。



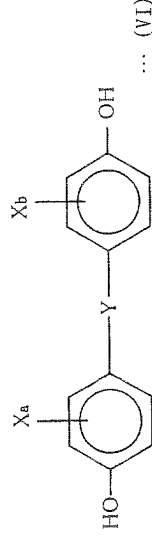
そして、分岐状ポリカーボネートは、好ましくは、15,000以上40,000以下の粘度平均分子量を有するものである。ここで、粘度平均分子量が15,000未満では、耐衝撃性が低下する恐れがある。一方、40,000を超える、成形性が悪くなる場合がある。

また、分岐状ポリカーボネートは、好ましくは、アセトン可溶分が3.5質量%以下のものである。ここで、アセトン可溶分が3.5質量%を超えると、耐衝撃性が低下することがある。このため、分岐状ポリカーボネートのアセトン可溶分を3.5質量%以下とする。なお、ここでアセトン可溶分とは、対象とする分岐状ポリカーボネートから、アセトンを溶媒としてソックスレー抽出される成分を意味するものである。



ここで、Xは水素原子が好ましく、また、Yはエチレン基、プロピレン基が好ましい。

この芳香族ポリカーボネートは、以下の一般式 (VI) で表される二価フェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステル化合物とを反応させることによって容易に製造することができるものである。

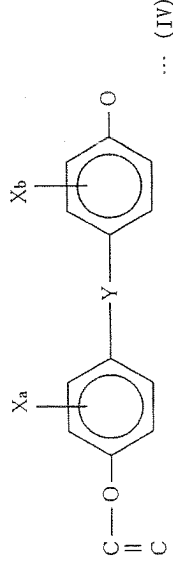


ここで、式 (VI) 中、X、Y、a および b は、上述した場合と同じである。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、一般式 (VI) で表わされる二価フェノールとしては、様々なものがある。例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ナフチルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) - (4-イソプロピルフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1-ナフチル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [通称：ビスフェノールA]、2-メチル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)]

そして、分岐状ポリカーボネートは、各種の方法、例えば、特開平 3-182524 号公報に開示されている方法により製造することができる。すなわち、芳香族二価フェノール類、一般式 (I) で表わされる分岐剤およびホスゲンから誘導されるポリカーボネートオリゴマ、芳香族二価フェノール類および末端停止剤を、これらを含む反応混合液が乱流となるように攪拌しながら反応させる。そして、反応混合液の粘度が上昇した時点で、アルカリ水溶液を加えるとともに反応混合液を層流として反応させる。この方法によれば、効率よく製造することができる。

次に、分岐状ポリカーボネート以外のもの、つまり非分岐状ポリカーボネートとしては、好ましくは、以下の一般式 (IV) の芳香族ポリカーボネートが用いられる。



ここで、式 (IV) 中、X は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素、フッ素およびイッ素)、または炭素数 1~8 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基およびヘキシル基など) である。そして、X が複数の場合、それらは同一であってよいし、異なってもよい。また、a および b は、それぞれ 1~4 の整数である。そして、Y は、単結合、炭素数 1~8 のアルキレン基または炭素数 2~8 のアルキリデン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチリデン基、ヘキシレン基、エチリデン基およびイソプロピリデン基など)、炭素数 5~15 のシクロアルキレン基または炭素数 5~15 のシクロアルキリデン基 (例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基およびシクロヘキシリデン基など)、または -S-、-SO-、-SO2-、-O-、-CO- 結合もしくは以下の式 (V) で表される結合などで表される構造単位を有する重合体である。

フィド類、また、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、さらに、４，４’－ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、そしてさらに、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などが挙げられる。

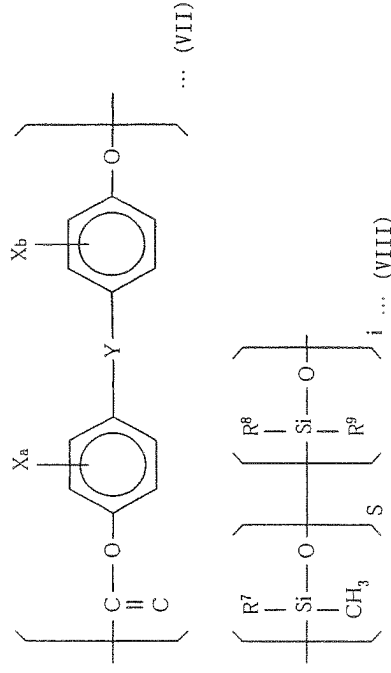
5 これらの中では、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（通称：ビスフェノールＡ）が好適である。

また、一般式（VI）で表される二価フェノール類以外としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、あるいは、１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。そして、これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を組合わせて用いてもよい。また、炭酸ジエステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアリールカーボネートが挙げられる。

15 そして、分子量調節剤としては、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、ｐ－クレゾール、ｐ－tret－ブチルフェノール、ｐ－tret－オクチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。さらに、本発明で用いる芳香族ポリカーボネートは、２種以上の芳香族ポリカーボネートの混合物であってよい。そして、芳香族ポリカーボネートは、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量が１０，０００以上１００，０００以下のものが好ましく、特に、２０，０００～４０，０００のものが好適である。また、場合に

20 よっては、芳香族ポリカーボネートとしては、以下に示す一般式（VII）で表される構造の繰返し単位を有するポリカーボネートと、以下に示す一般式（VIII）で表される構造の繰返し単位を有するポリオルガノシロキサン部とからなるポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体を用いてもよい。

ニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１－エチル－１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジブromo－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、４－メチル－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ノナン、１，１０－ビス（４－ヒドロキシフェニル）デカン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンおよび２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３－ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類、あるいは、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類、また、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、さらに、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、そしてさらに、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン；３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、あるいは、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスル



ここで、式 (VII) 中、X、Y、a および b は、上述の場合と同じである。また、式 (VIII) 中、R⁷、R⁸ および R⁹ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基およびヘキシル基など）、またはフェニル基であり、それぞれ同じであっても異なるものであってもよい。さらに、式 (VIII) 中の s および i は、それぞれ 0 または 1 以上の整数である。この一般式 (VIII) で表されるポリオルガノシロキサン部の重合度は 5 以上が好ましい。

そして、上記ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の全体を 100 質量%として、n-ヘキサン可溶分が 1.0 質量%以下、かつ粘度平均分子量が 10000 以上 50000 以下であり、ポリジメチルシロキサンブロック部の割合が 0.5 質量%以上 10 質量%以下であることが好ましい。

ここで、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量が 10000 未満であると耐熱性や強度低下が起り易い。また、粗大な発泡セルが生成し易くなる恐れがある。一方、50000 を超えると、発泡し難くなる恐れがある。このため、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量を 10000 以上 50000 以下に設定することが好ましい。

また、n-ヘキサン可溶分が 1.0 質量%を超えると耐衝撃性が低下する恐れがある。このため、共重合体の全体を 100 質量%としたときに、n-ヘキサン可溶分を 1.0 質量%以下に設定することが好ましい。ここで、n-ヘキサン可

溶分とは、対象とする共重合体から、n-ヘキサンを溶媒として抽出される成分を意味するものである。

本発明において、難燃剤は、目的に応じて適宜選択して良く、ハロゲン系難燃剤、ノンハロゲン系難燃剤のいずれでも問題ないが、環境問題などを考慮すると、ノンハロゲン系難燃剤が好ましい。

ハロゲン系難燃剤としては、例えば、塩素化ポリエチレン、パークロロシクロペンタデカン、クロレンド酸、テトラクロロ無水フタル酸等の塩素系難燃剤、テトラブロモビスフェノール A、デカブロモジフェニルエーテル、デトラブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモデカンなどの臭素系難燃剤が挙げられる。

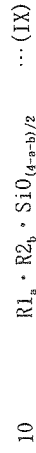
ノンハロゲン系難燃剤としては、例えば、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル系難燃剤、縮合系ポリホスフェート、オルガノシロキサン系、ポリリン酸アンモニウム系、含窒素リン化合物、赤磷、重合性リン化合物モノビニルホスホネート、有機スルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属塩が挙げられる。

本発明における好ましい難燃剤は、ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤、前記のノンハロゲン系難燃剤の金属塩、オルガノシロキサン系難燃剤である。このような難燃剤を用いると、良好な難燃性に加え、均質で緻密なマイクロセルが生成し易い。そして、ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤としては、例えば特開平 8-239654 号公報に開示されたハロゲン非含有リン酸エステルモノマが挙げられる。具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェートなどが挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェートである。

本発明の組成物において、上記ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤は、熱

可塑性樹脂 100 質量部に対し、3 質量部以上 20 質量部以下の範囲で、好ましくは 5 質量部以上 15 質量部以下の範囲で配合される。ここで、この配合量が 3 質量部未満では、難燃性評価が低下する。一方、20 質量部を超えると、その量の割には難燃性向上が認められず、樹脂組成物の衝撃強度などの物性の低下をもたらすおそれがある。このため、ハロゲン非含有リン酸エステル系難燃剤は、熱可塑性樹脂 100 質量部に対して 3 質量部以上 20 質量部以下で配合される。

また、ポリオルガノシロキサンとしては、例えば特開平 8-176425 号公報に記載のオルガノポリシロキサンと同じものが用いられる。このオルガノポリシロキサンは、以下の一般式 (IX) で表される基本構造を有する。



この一般式 (IX) において、R1 はエポキシ基含有一価有機基を示す。具體例としては、γ-グリシドキシプロピル基、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基、グリシドキシメチル基、エポキシ基などが挙げられる。工業的には、γ-グリシドキシプロピル基が好ましい。また、R2 は炭素数 1~12 の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては、例えば炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 2~12 のアルケニル基、炭素数 6~12 のアリール基、炭素数 7~12 のアリールアルキル基などが挙げられ、フェニル基、ビニル基およびメチル基が好ましい。特に、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合する場合は、相溶性が良くフェニル基を含有させたオルガノポリシロキサンが、難燃性を高める上でビニル基を含有させたオルガノポリシロキサンが好適である。

さらに、a および b は、それぞれ $0 < a < 2$ 、 $0 \leq b < 2$ および $0 < a + b < 2$ の関係を満たす数である。そして、a の値としては、 $0 < a \leq 1$ が好ましい。ここで、エポキシ基含有有機基 (R1) が全く含まれないと (a = 0)、芳香族ポリカーボネート樹脂末端のフェノール性水酸基との反応点がないため、所望の難燃性が得られない。一方、a が 2 以上では高価なポリシロキサンになり、経済的に不利である。このため、 $0 < a < 2$ に設定することが好ましい。

一方、b の値が 2 以上では耐熱性が悪く、かつ分子量も低くなるため難燃性が低下する。このため、 $0 \leq b < 2$ に設定することが好ましい。

この条件のオルガノポリシロキサンは、例えば γ-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル・メチルジエトキシランなどのエポキシ基含有シラン単独、あるいはこのエポキシ基含有シランと他のアルコキシシランモノマーとを共加水分解することにより、製造することができる。なお、共加水分解の方法は、例えば特開平 8-176425 号公報に記載の方法など、公知の方法を用いることができる。

また、本発明で用いるポリオルガノシロキサンは、ポリスチレン換算での平均分子量が 1,000 以上 500,000 以下の範囲にあるものが好ましく使用される。ここで、平均分子量が 1,000 未満であると耐熱性、強度低下が起り易くなる。一方、500,000 を超えると、発泡し難くなる恐れがある。このため、ポリオルガノシロキサンは、ポリスチレン換算での平均分子量が 1,000 以上 500,000 以下とする。

そして、本発明の組成物において、上記ポリオルガノシロキサンと熱可塑性樹脂とは、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、0.05 質量部以上 5 質量部以下の範囲で選ばれる。ここで、この配合量が 0.05 質量部未満では、燃焼時の滴下を防止する効果が充分に発揮されず、結果として難燃性評価が低下する。一方、5 質量部を超えるとその量の割には燃焼時の滴下防止効果が向上が認められず、難燃性樹脂組成物の衝撃強度などの物性の低下をもたらすうえ、発泡し難くなる。このため、ポリオルガノシロキサンは、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、0.05 質量部以上 5 質量部以下で配合される。好ましい配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、0.10 質量部以上 2.0 質量部以下の範囲である。

一方、本発明で用いる金属塩系難燃剤としては、例えば特開平 7-25853 2 号公報に開示された有機スルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩が用いられる。また、10A (商品名；福島化学工業(株)製)、キスマー 5 (商品名；協和化学工業製) など、公知の水酸化マグネシウム、H-100 (商品名；

昭和電工株式会社製) など、公知の水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を用いることができる。これら金属水酸化物は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲で、かつ粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉の割合が $10\ \text{質量}\%$ 以下であるものが好ましい。

5 また、本発明の組成物において、上記金属塩系難燃剤が金属水酸化物である場合は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対し、 $50\ \text{質量部}$ 以上 $300\ \text{質量部}$ の範囲で選ばれる。ここで、この配合量が $50\ \text{質量部}$ 未満では、難燃性が低下する。一方、 $300\ \text{質量部}$ を超えると、衝撃強度などの物性低下が起り、発泡による軽量効果が相殺されるうえ、発泡し難くなるおそれがある。このため、金属水酸化物の金属塩系難燃剤は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対して $50\ \text{質量部}$ 以上 $300\ \text{質量部}$ で配合することが好ましい。なお、好ましい配合量は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対し、 $75\ \text{質量部}$ 以上 $200\ \text{質量部}$ 以下の範囲である。

さらに、金属塩系難燃剤が、上述した有機スルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩の場合は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対し、 $0.03\ \text{質量部}$ 以上 $1\ \text{質量部}$ 以下の範囲で配合される。ここで、この配合量が $0.03\ \text{質量部}$ 未満では、難燃性が低下する。一方、 $1\ \text{質量部}$ を超えると、配合量の割に難燃性向上効果は発現しない。このため、有機スルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩の金属塩系難燃剤は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対して $0.03\ \text{質量部}$ 以上 $1\ \text{質量部}$ 以下で配合することが好ましい。

本発明においては、必要に応じ難燃助剤を配合しても良い。この難燃助剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いると、良好な難燃性に加え、均質で緻密なマイクロセルが生成し易い。そして、本発明で用いるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の平均分子量は、 $500,000$ 以上であることが必要であり、好ましくは $500,000 \sim 10,000,000$ である。なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い難燃性を付与することができるので好ましい。このフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) としては、例え

ば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J (商品名、三井・デュポンフロケミカル社製)、ポリフロンD-1およびポリフロンF-103 (商品名、ダイキン工業社製) などが挙げられる。また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5 (商品名、モンデルフオス社製)、ポリフロンMPA FA-100およびF201 (商品名、ダイキン工業社製) などが挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

また、本発明の組成物において、上記ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対し、 $0.01\ \text{質量部}$ 以上 $2\ \text{質量部}$ 以下の範囲で配合される。ここで、この配合量が $0.01\ \text{質量部}$ 未満では、配合の効果が殆ど認められない。一方、 $2\ \text{質量部}$ を超えると、その量の割には燃焼時の滴下防止効果の向上が認められず、難燃性の樹脂組成物の衝撃強度などの物性が低下するうえ、発泡し難くなるおそれがある。このため、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、熱可塑性樹脂 $100\ \text{質量部}$ に対して $0.01\ \text{質量部}$ 以上 $2\ \text{質量部}$ 以下で配合することが好ましい。

そして、本発明の難燃性発泡体とは、前述の難燃性の樹脂組成物に、超臨界状態のガスを浸透させた後、脱ガスすることを得られる微細な発泡構造を持つ発泡成形体である。

この発泡構造は、独立した発泡セルが有る独立発泡体でも、独立した発泡セルがない連続発泡体でもよい。

連続発泡体の場合は、樹脂相と気孔相とが各々連続して形成され、互いに絡み合った周期構造を持つ発泡構造の例が挙げられる。

独立発泡体の場合は、好ましくは発泡セルの長径が $10\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。発泡セルの長径が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、発泡前の剛性を維持できるマイクロセルラ構造のメリットを充分に発現できない場合がある。また、得られる難燃性発泡体の発泡倍率は、 1.1 倍以上 3 倍以下が通常であり、

好ましくは1.2倍以上2.5倍以下とする。

また、周期構造を持つ連続発泡体の場合は、1周期の長さが5nm以上100μm以下であり、好ましくは、10nm以上50μm以下である。ここで、周期が100μmを超えると、発泡構造が粗い「す」の状態となる。一方、5nm未満の場合は、気孔相が小さすぎて、連続発泡体のメリット、例えばフィルタ機能が期待できない恐れがある。このため、連続発泡体の1周期の長さを5nm以上100μm以下、好ましくは10nm以上50μm以下とする。このことから、連続発泡体の発泡倍率は、周期構造が保持される限り制限はないが、通常、1.1倍以上3倍以下、好ましくは1.2倍以上2.5倍以下である。

また、本発明の発泡体において、上述した難燃性の樹脂組成物に、超臨界状態である超臨界状態のガスを浸透させた後、脱ガスをさせる方法であれば、特に制限はない。この本発明の発泡体の製造方法例を下記する。

ここで、超臨界状態とは、気体状態と液体状態との中間の性質を示す状態である。ガスの種類で定まった温度および圧力（臨界点）以上になると超臨界状態となり、樹脂内部への浸透力も液体状態に比べて強くなり、かつ、均一となる。

そして、本発明では、超臨界状態の際に樹脂に浸透するものであれば、ガスの種類は問わない。例えば、二酸化炭素、窒素、空気、酸素、水素、ヘリウムなどの不活性ガスを例示することができる。特に、二酸化炭素、窒素が好ましい。

また、超臨界状態ガスを樹脂組成物に浸透させて独立発泡体を製造する方法および装置は、樹脂組成物を賦形する賦形工程と、超臨界状態ガスを成形体に浸透させた後、脱ガスをさせて発泡させる発泡工程とを備えている。これら賦形工程および発泡工程が別工程であるバッチ式発泡法と、賦形工程および発泡工程を連続して行う連続式発泡法がある。例えば米国特許第5158986号、特開平10-230528号公報などに記載の成形方法および製造装置を用いることができる。

本発明において、押出機内で、難燃性の樹脂組成物に超臨界状態ガスを浸透させる射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）においては、超臨界状態ガスを押出機内で混練中の樹脂組成物にガスを吹き込むことが常用されている。具体的には、

非晶性樹脂の場合には、ガス雰囲気中の温度を、ガラス転移温度 T_g の近傍以上、より具体的には、ガラス転移温度 T_g より20℃低い温度以上とする。このことにより、非晶性樹脂とガスとが均一に相溶しやすくなる。この温度の上限値は、樹脂材料に悪影響を与えない範囲で自由に設定することができる。なお、ガラス転移温度 T_g より250℃を超えない範囲が好ましい。すなわち、この温度を超えると、難燃性発泡体の発泡セルまたは周期構造が大きくなったり、樹脂組成物が熱で劣化することで、難燃性発泡体の強度が低下する恐れがある。なお、本発明における非晶性樹脂には、結晶性樹脂であっても無配向状態であって実質的に非晶性のものが含まれる。

また、結晶性樹脂であって射出・押出成形時に押出機内で樹脂にガスを浸透する射出・押出方法にあっては、ガス雰囲気中の温度を、融点（ T_m ）以上融点より50℃高い温度（ T_m+50 ）℃以下とする。このガスを浸透させる際のガス雰囲気中の温度が融点未満であると、樹脂組成物の熔融混練が不十分になり、成形困難となる。一方、（ T_m+50 ）℃より高いと、樹脂の分解が起る場合がある。このため、ガス雰囲気中の温度を、融点（ T_m ）以上融点より50℃高い温度（ T_m+50 ）℃以下とすることが好ましい。

一方、結晶性樹脂であってオートクレーブ内に充填されたガスを浸透するバッチ式にあっては、ガス雰囲気中の温度を、結晶化温度（ T_c ）より20℃低い温度（ T_c-20 ）℃以上結晶化温度（ T_c ）より50℃高い温度（ T_c+50 ）℃以下とする。このガスを浸透させる際のガス雰囲気中の温度が（ T_c-20 ）℃未満であると、超臨界状態ガスでも浸透し難く発泡効果が劣る。一方、（ T_c+50 ）℃を超えると、粗大な発泡構造になる。このため、ガス雰囲気中の温度を、（ T_c-20 ）℃以上（ T_c+50 ）℃以下とすることが好ましい。

そして、ガスを樹脂に浸透させる場合のガス圧は、浸透させるガスの臨界圧以上を必須とし、好ましくは15MPa以上、特に好ましくは、20MPa以上である。

また、ガスを浸透させる量は、目的とする発泡倍率に応じて決定される。本発明では、通常、樹脂の質量の0.1質量%以上20質量%以下、好ましくは、1質量%以上10質量%以下である。

さらに、ガスを浸透させる時間は特に制限はなく、浸透方法や樹脂の厚みにより適宜選択できる。このガスの浸透量が多ければ、周期構造が大きくなり、少なければ、周期構造が小さくなるという相関関係がある。

パッチ式で浸透させる場合には、10分以上2日以下が通常であり、好ましくは30分以上3時間以下である。また、射出・押出方法の場合には、浸透効率が高くなるため、20秒以上10分以下よい。

また、本発明の難燃性発泡体は、前述の方法で超臨界状ガスを浸透させた難燃性の樹脂組成物を減圧することで脱ガスさせて得られる。この発泡させることを考慮すれば、浸透させたガスの臨界圧以下まで下げれば十分であるが、取り扱いなどのために常圧まで下げることが通常であり、また減圧と同時に冷却すること、超臨界状態である。好ましくは、脱ガス時に、超臨界状ガスを浸透させた難燃性の樹脂組成物を、 $(T_c \pm 20)^\circ\text{C}$ まで冷却する。この温度範囲を外れる温度で脱ガスすると、粗大発泡が生成したり、発泡は均質であつても樹脂組成物の結晶化が不十分で強度や剛性が低下する恐れがある。

上述した射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）においては、超臨界状ガスを浸透させた樹脂組成物を金型内に充填させた後、金型を後退させることで、この超臨界状ガスが浸透された樹脂組成物に加わる圧力を減圧することが、特に好ましい。このような操作を行うと、ゲート近傍における発泡不良が発生しにくくなり、均質な発泡構造体を持つことができるためである。

また、難燃性の樹脂組成物の成形品を、超臨界状ガスが充填されたオートクレーブ内に置くことで、ガスを浸透させるパッチ式発泡法においても、脱ガス時の条件は、上述した射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）と同様でよく、さらに $(T_c \pm 20)^\circ\text{C}$ の温度範囲を、脱ガスする為に十分な時間通過すればよい。

なお、連続発泡法、パッチ式発泡法のいずれにおいても、均質な独立発泡体を持つ発泡構造を得るには、樹脂組成物の冷却速度が $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満とし、結晶化温度以下まで冷却することが好ましい。ここで、冷却速度が $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ を超えると、独立発泡セルの他に、連続した発泡部が生成する恐れがあり、均質な発泡構造にならない場合がある。このため、樹脂組成物の冷却速度を $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$

未満とすることが好ましい。

さらに、均質な独立発泡セルを持つ発泡構造を得るには、樹脂組成物の減圧速度は $20\text{MPa}/\text{sec}$ 未満が好ましく、より好ましくは $15\text{MPa}/\text{sec}$ 未満、特に $0.5\text{MPa}/\text{sec}$ 未満であることが好ましい。ここで、減圧速度が $20\text{MPa}/\text{sec}$ 以上の場合、独立発泡セルの他に、連続した発泡部が生成する恐れがあり、均質な発泡構造にならない場合がある。このため、樹脂組成物の減圧速度を $20\text{MPa}/\text{sec}$ 未満とすることが好ましい。なお、研究の結果、減圧速度が $20\text{MPa}/\text{sec}$ 以上の場合でも、冷却しなければ、または極めて冷却速度を遅くすれば、球状の独立発泡が形成され易いことが見出された。

一方、樹脂相と気孔相とがそれぞれ連続して形成され、互いに絡み合った周期構造を持つ難燃性発泡体の製造に際しては、超臨界状態のガスを、結晶樹脂と層状珪酸塩とを含有する上述した樹脂組成物に浸透させ、ガスが浸透した樹脂組成物に、急冷と急減圧とを略同時に行う。このような操作をすることで、ガスが抜けた後には気孔相が形成され、この気孔相と樹脂相とがそれぞれ連続相を形成し、かつ、これらが絡み合った状態が保持される。

この超臨界状ガスを樹脂に浸透させる方法および装置は、独立発泡セル型の製造方法および装置と同様なものが用いられる。超臨界状ガスを樹脂組成物に浸透させる好ましい温度、圧力条件も独立発泡セル型の製造方法と同様でよい。そして、ガス浸透後の冷却は、冷却速度が少なくとも $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上、好ましくは $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上、さらに好ましくは $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ である。ここで、冷却速度の上限値は難燃性発泡体の製造方法によって異なるが、パッチ式発泡法では $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ であり、連続式発泡法では $100^\circ\text{C}/\text{sec}$ である。そして、冷却速度が $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることになり、連結多孔構造の機能達成することができない。一方、冷却速度が上限値を超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、難燃性発泡体の製造コストが高いものになる。このため、冷却速度は、パッチ式発泡法では少なくとも $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上 $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、連続式発泡法では少なくとも $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上 $100^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以下とすることが好ましい。

さらに、脱ガス工程における減圧速度は、 0.5 MPa/sec 以上が好ましく、 1.5 MPa/sec 以上がより好ましく、特に 2.0 MPa/sec 以上が好ましく、かつ、 5.0 MPa/sec 以下が好ましい。ここで、減圧されて最終的に 5.0 MPa 以下になった場合には、連結多孔構造が凍結維持される。そして、減圧速度が 0.5 MPa/sec 未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることになり、連結多孔構造の機能を達成することができない。一方、減圧速度が 5.0 MPa/sec を超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、難燃性発泡体の製造コストが高くなる。このため、減圧速度を 0.5 MPa/sec 以上 5.0 MPa/sec 以下とすることが好ましい。

そして、減圧と急冷とは略同時に行う。略同時とは、本発明の目的を達成する範囲での誤差を許容する意味である。なお、研究の結果、ガスが浸透した樹脂の急冷を先行させて急減圧を後で行う場合は問題がないが、冷却しないで急減圧のみを行うと、樹脂に球状の独立気泡が形成され易いことが判明した。

図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施の形態にかかる発泡体としての樹脂発泡体を示すもので、図1(A)は樹脂発泡体の要部を拡大して概略斜視図であり、図1(B)は樹脂発泡体の二次元の模式図である。

図2は本発明の一実施の形態にかかる樹脂発泡体の製造方法(バッチ発泡法)を実施するための装置を示すもので、図2(A)は超臨界状ガスの浸透工程を実施するための装置概略図であり、図2(B)は冷却・減圧工程を実施するための装置概略図である。

図3は本発明の一実施形態にかかる樹脂発泡体の製造方法(連続発泡法)を実施するための装置を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明において、発泡させる難燃性の樹脂組成物は、後述する実施例に記載の方

法や配合成分を、公知の方法、例えばブレンダーで十分に混練した後、二軸混練機で溶融混練することで製造することができる。

この樹脂組成物を発泡させて、発泡セルの長径が $10 \mu\text{m}$ 以下、または周期が 5 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の周期構造を持つことを特徴とする難燃性発泡体を得る。以下、このような難燃性発泡体の成形方法などについて説明する。なお、本発明の難燃性発泡体のうち、独立発泡型について、公知の独立発泡セルを持つ発泡体と同様な構造である。但し、発泡セルの長径が $10 \mu\text{m}$ 以下と非常に小さいことに特徴がある。

図1において、1は難燃性発泡体である樹脂発泡体で、この樹脂発泡体1は、マトリックス相と称される樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成され、互いに絡み合った周期構造を有している。この周期構造は、変調構造と称されるもので、樹脂相2と気孔相3との濃度ゆらぎが周期的に変化するものである。このゆらぎの1周期の長さXが、周期構造の1周期の長さ寸法となる。本実施形態では、1周期の長さXは 5 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下で、好ましくは、 10 nm 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である。

次に、本実施の形態の樹脂発泡体1の製造方法を図2に基づいて説明する。

図2(A)はバッチ式で浸透工程をするための装置を示し、図2(B)は冷却・減圧工程をするための装置を示す。

図2(A)において、所定の樹脂組成物1Aはオートクレーブ10の内部に配置される。このオートクレーブ10は、樹脂組成物1Aを加熱するためのオイルバス11に浸され、その内部には樹脂組成物1Aに浸透させるガスがポンプ12によって供給される。

本実施の形態では、樹脂組成物1Aを、(この樹脂組成物1Aの結晶化温度 $[T_c] - 20^\circ\text{C}$ 以上 $(T_c + 50)^\circ\text{C}$ 以下の範囲に昇温させる。これにより、樹脂組成物1Aは超臨界状態のガス雰囲気中に配置されることになる。

図2(B)において、オートクレーブ10ごとアイスバス20に配置される。このアイスバス20は、その内部にドライアイスなどの冷媒や、徐冷する場合の温水や油などを導入および排出できる構造で、オートクレーブ10を冷却するこ

とで樹脂組成物 1 A を冷却する。

また、オートクレーブ 1 0 には圧力調整装置 2 1 が接続され、オートクレーブ 1 0 から排出されるガスの量を調整することで、オートクレーブ 1 0 の内部圧力が調整される。なお、本実施の形態では、アイスバス 2 0 に代えてアイスボックスやウォーターバスなどを用いてもよい。

本実施の形態において、独立発泡セルを持つ難燃性発泡体を得る場合は、ガスが浸透された樹脂組成物 1 A を冷却および減圧のうちの少なくともいずれか一方をすることで、脱ガスする。図 1 に示す様な周期構造を持つ難燃性発泡体を得る場合は、ガスが浸透した樹脂組成物 1 A に急冷と急減圧と略同時に行うことで、脱ガスする。なお、樹脂組成物 1 A の冷却速度および減圧速度は前述の範囲である。

図 3 は、射出成形中に超臨界状ガスの浸透工程をする連続式発泡法の装置を示す。

前述した難燃性の樹脂組成物を、ホッパから射出成形機内に投入する。そして、ガスボンベから出た二酸化炭素や窒素などを昇圧機で臨界圧力および臨界温度以上に昇圧し、制御ポンプを開き、射出成形機内に吹き込むことで、難燃性の樹脂組成物に超臨界状ガスを浸透させる。

超臨界ガスが浸透された難燃性の樹脂組成物は、金型キャビティ内に充填される。樹脂組成物が金型キャビティ内に流入することで、樹脂組成物に加わる圧力が減少すると、完全に金型キャビティ内に充填する前に浸透させたガスが抜ける可能性がある。これを防ぐために、カウンタースプレッシャーを加えておいてもよい。そして、完全に金型キャビティ内に樹脂組成物が充填した後、金型キャビティ内に加える型圧を低くする。このことにより、樹脂組成物に加わる圧力は急減し、脱ガスが促進される。

本発明の難燃性発泡体は、必要に応じ、アルミナ、窒化珪素、タルク、マイカ、酸化チタン、粘土化合物およびカーボンブラックなどの無機充填材、酸化防止剤、光安定剤、顔料などを、発泡体 1 0 0 質量部に対し 0. 0 1 質量部以上 3 0 質量部以下、好ましくは 0. 1 質量部以上 1 0 質量部以下含んでもよい。また、

より高強度および高剛性を必要とする場合に、炭素繊維やガラス繊維などを、難燃性発泡体 1 0 0 質量部に対し 1 質量部以上 1 0 0 質量部以下含んでも構わない。

5 次に、本発明の効果を具体的な実施例に基づいて説明する。なお、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

〔原材料の調整（配合例 1 ～ 2 3 ）〕

表 1 および表 2 に示す配合比になるようにドライブレンドした。この表 1、表 2 の各成分は表 3 に記載のものをを用いた。

表 2

難燃MC 構造体	難燃剤及び難燃助剤							無機充填剤 または繊維	酸化 防止剤
	TBAオリマー	チクロロジエニルタン	ソルト系難燃剤	PFR	PTFE	オルガノポリシロキサン1	オルガノポリシロキサン2	水酸化マグネシウム	
材料									
配合例1									0.1
配合例2									0.1
配合例3	10								0.1
配合例4			0.5		0				0.1
配合例5			0.5				0.3		0.1
配合例6			0.5		0	0			0.1
配合例7				10	0				0.1
配合例8				10	0				0.1
配合例9				10	0		10		0.1
配合例10				10	0			10	0.1
配合例11				10	0			30	0.1
配合例12									0.1
配合例13					0				0.1
配合例14					0				0.1
配合例15				10	0				0.1
配合例16				10	0				0.1
配合例17				10	0				0.1
配合例18				10	0				0.1
配合例19				10	0				0.1
配合例20				10	0				0.1
配合例21		10			1				0.1
配合例22		10			1				0.1
配合例23								60	0.1

表 1

難燃MC 構造体	樹脂マトリックス							
	PC	分岐PC	PC-PDMS	SPS	PS	PMMA	分岐PP	ABS
材料								
配合例1	100							PBT
配合例2		100						PET
配合例3		90						
配合例4	100							
配合例5		100						
配合例6		100						
配合例7		90						
配合例8		90						
配合例9		80						
配合例10		80						
配合例11		60						
配合例12			100					
配合例13			100					
配合例14		50	50					
配合例15		75		15				
配合例16		80			10			
配合例17		80			10			
配合例18		80				10		
配合例19		70					20	
配合例20		70						20
配合例21				90				
配合例22						90		
配合例23							40	

表 3

使用原料	メーカー	商品名
PC	出光石油化学(株)	タフロン FNI700A
分岐 PC	出光石油化学(株)	タフロン FB2500A
PC-PDMS	出光石油化学(株)	タフロン FCI700A
SPS	出光石油化学(株)	ザレック I30ZC
HIPS	出光石油化学(株)	IT44
PMMA	住友化学工業(株)	スミベックス MHF
分岐 PP	サンアロマー(株)	PF814
ABS	宇都サイコン(株)	AT-05
PET	三菱レーヨン(株)	MA-523-V-D
PBT	三菱レーヨン(株)	NI300
TBA オリゴマー	帝人化成(株)	FG7500
デカブロムジフェニルタン	アルベール浅野(株)	SYTEX801
ソルト系難燃剤	大日本インキ化学(株)	F114
燐系難燃	旭電化工業(株)	アデカスタブ PFR
PTFE	ダイキン化学工業(株)	F20IL
オルガノポリシロキサン1	東レダウコーニング(株)	SR2401
オルガノポリシロキサン2	信越シリコーン(株)	KR219
水酸化マグネシウム	神島化学工業(株)	10A
タルク	浅田製粉(株)	FFR
GF(ガラス繊維)	旭ファイバーグラス(株)	MA409C
酸化防止剤	旭電化工業(株)	アデカスタブ PEP36

[発泡前のフィルムの製造 (製造例 1 ~ 2 3)]

(1) 製造例 1

表 1 に示す配合例 1 を、3 5 m m ϕ 二軸混練押出機にかけて、混練温度 2 8 0 ° C、スクリュール回転速度 3 0 0 r p m で混練してペレットを得た。得られたペレットをプレス成形機にて、プレス温度 2 8 0 ° C、ゲージ圧 1 0 0 k g / c m² でプレスし、1 5 0 m m 角 × 3 0 0 μ m のフィルムを得た。

(2) 製造例 2 ~ 2 3

3 5 m m ϕ 二軸混練押出機にかかる原材料および混練温度、製膜時のプレス圧

(ゲージ圧) およびプレス温度を表 4 に示す条件にする以外は、製造例 1 と同様とした。

表 4

工程	発泡前のプレスフィルム調製		
	配合	混練温度 [°C]	ゲージ圧力 [kg/cm ²]
製造例 1	配合例 1	280	100
製造例 2	配合例 2	280	100
製造例 3	配合例 3	280	100
製造例 4	配合例 4	280	100
製造例 5	配合例 5	280	100
製造例 6	配合例 6	280	100
製造例 7	配合例 7	280	100
製造例 8	配合例 8	280	100
製造例 9	配合例 9	280	100
製造例 10	配合例 10	280	100
製造例 11	配合例 11	280	100
製造例 12	配合例 12	280	100
製造例 13	配合例 13	280	100
製造例 14	配合例 14	280	100
製造例 15	配合例 15	260	100
製造例 16	配合例 16	260	100
製造例 17	配合例 17	260	100
製造例 18	配合例 18	260	100
製造例 19	配合例 19	280	100
製造例 20	配合例 20	260	100
製造例 21	配合例 21	290	100
製造例 22	配合例 22	230	100
製造例 23	配合例 23	230	100

[実施例 1]

表 4 に示す製造例 3 で得られた樹脂組成物としてのフィルムを、図 2 (A) に

示すような超臨界発泡装置のオートクレープ10(内寸40mmφ×150mm)中に設置する。そして、室温で昇圧して超臨界ガスである超臨界状態になった二酸化炭素をオートクレープ10に導入する。さらに、室温を保ちながら15MPaまで昇圧させた後、オートクレープ10を油浴温度140℃のオイルバス11内に1時間浸した。その後、圧力弁を開放して、約7秒で常圧まで減圧すると同時に、水浴温度25℃のウォーターバス内に浸して冷却し、難燃性発泡体としての発泡フィルムを調整した。

そして、得られた発泡フィルムを下記方法で評価した。結果を表5に示す。

(1) 発泡セルの平均粒子径、気泡(セル)密度および気泡(セル)の均一性 発泡フィルムのSEM観察写真の断面切片にて、通常方法により評価した。気泡(セル)の均一性は、SEM観察写真を目視評価した。

(2) 難燃性

株式会社広田製S-EIGHT(使い捨てライター)の炎を約2cmに調整し、発泡フィルムを5mm×10mmに切断した試験片の端面に1秒接炎する。そして、着火後から消火までの時間を測定した。

[実施例2～21、比較例1～23]

超臨界二酸化炭素を浸透させるフィルムを表5または表6に示す製造例で得られるフィルムにした以外は実施例1と同様にして発泡させ、評価した。その結果を表5(実施例)および表6(比較例)に示す。なお、比較例3～23は発泡させなかった例である。

表 5

実施例	評価	含浸条件		発泡構造			難燃性
		圧力	油浴温度	水浴温度	セル密度	平均径	
1	3	15	140	25	2×10 ⁹	8	○
2	6	15	140	25	1×10 ¹⁰	10	○
3	7	15	140	25	4×10 ⁹	7	○
4	8	15	140	25	5×10 ⁹	6	○
5	9	15	140	25	3×10 ⁹	7	○
6	10	15	140	25	6×10 ⁹	6	○
7	11	15	140	25	2×10 ¹⁰	8	○
8	12	15	140	25	1×10 ¹⁰	9	○
9	13	15	140	25	3×10 ¹⁰	3	○
10	14	15	140	25	2×10 ¹⁰	8	○
11	15	15	140	25	6×10 ¹⁰	5	○
12	16	15	140	25	9×10 ⁹	10	○
13	17	15	140	25	5×10 ⁸	15	○
14	18	15	140	25	2×10 ¹⁰	9	○
15	19	15	140	25	9×10 ⁹	10	○
16	20	15	140	25	8×10 ⁹	11	○
17	21	15	140	25	1×10 ¹⁰	9	○
18	22	15	140	25	3×10 ¹⁰	8	○
19	23	15	140	25	2×10 ⁹	8	○
20	24	15	140	25	7×10 ⁸	13	○
21	25	15	140	25	2×10 ¹¹	2	○

請求の範囲

表 6

区 分	比 較	評 価 製 造 例	発 泡 条 件		発 泡 構 造			難 燃 性 着 火 か ら 消	
			圧 力	油 浴 温 度	水 浴 温 度	セ ル 密 度	平 均 径		セ ル の
比 較 例	1	1	15	140	25	2×10^8	10	○	6
	2	2	15	140	25	2×10^9	8	○	5
	3	3	(発泡なし)			(発泡なし)			3
	4	4	(発泡なし)			(発泡なし)			3
	5	5	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	6	6	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	7	7	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	8	8	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	9	9	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	10	10	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	11	11	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	12	12	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	13	13	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	14	14	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	15	15	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	16	16	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	17	17	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	18	18	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	19	19	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	20	20	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	21	21	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	22	22	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火
	23	23	(発泡なし)			(発泡なし)			未着火

産業上の利用可能性

本発明は、難燃性の樹脂組成物を微細に発泡させた難燃性発泡体およびその製造方法に関し、OA 機器、電気電子機器および部品、自動車部品など、強度、剛性、耐衝撃性が要求されるとともに、軽量化および難燃化が求められる部分等に利用できる。

差 替 え 用 紙 (規則26)

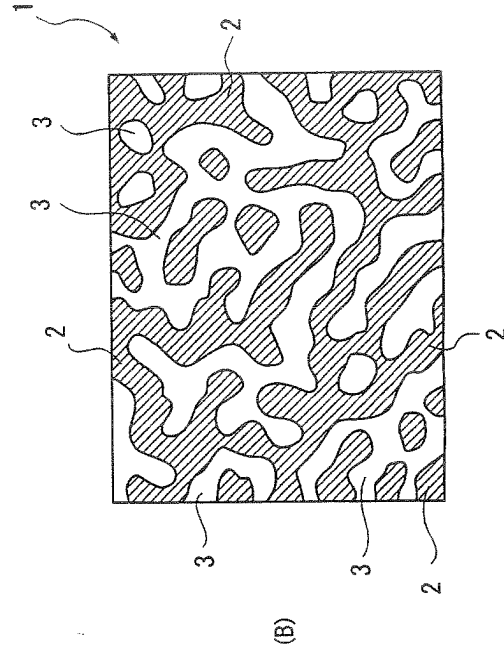
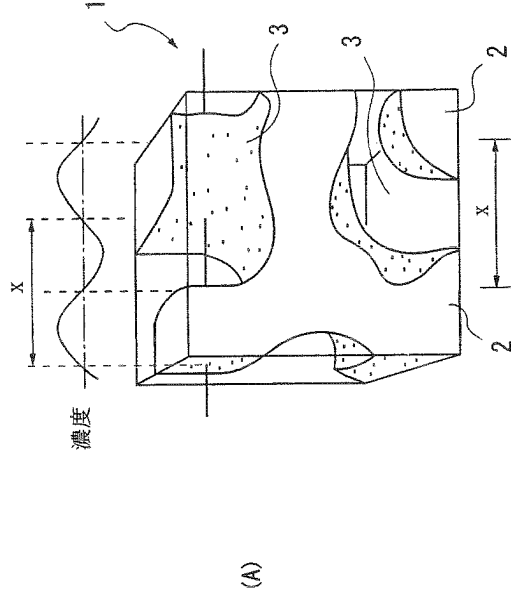
- 熱可塑性樹脂および難燃剤を含有する樹脂組成物に超臨界状ガスが浸透され、この超臨界状ガスが浸透された前記樹脂組成物を脱ガスさせて得られたことを特徴とした難燃性発泡体。
- 請求項 1 に記載の難燃性発泡体において、前記熱可塑性樹脂は、ポリカーボネートであることを特徴とした難燃性発泡体。
- 請求項 2 に記載の難燃性発泡体において、前記ポリカーボネートは、分岐を持つポリカーボネートおよびポリオルガノシロキサン部を含むポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のうちの少なくとも一方であることを特徴とした難燃性発泡体。
- 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の難燃性発泡体において、前記難燃剤は、リン系、金属塩およびポリオルガノシロキサン系難燃剤から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とした難燃性発泡体。
- 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の難燃性発泡体において、前記樹脂組成物は、難燃助剤としてポリテトラフルオロエチレンを含有することを特徴とした難燃性発泡体。
- 熱可塑性樹脂および難燃剤を含有する樹脂組成物に超臨界状ガスを浸透し、この超臨界状ガスが浸透された前記樹脂組成物を脱ガスすることを特徴とする難燃性発泡体の製造方法。
- 請求項 6 に記載の難燃性発泡体の製造方法において、前記熱可塑性樹脂としてポリカーボネートを用いることを特徴とする難燃性発泡体の製造方法。
- 請求項 7 に記載の難燃性発泡体の製造方法において、前記ポリカーボネートとして分岐を持つポリカーボネートおよびポリジオルガノシロキサン部を含むポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のうちの少なくとも一方を用いることを特徴とする難燃性発泡体の製造方法。
- 請求項 7 ないし請求項 8 のいずれかに記載の難燃性発泡体の製造方法において、前記難燃剤としてリン系、金属塩およびポリオルガノシロキサン系難燃剤

から選ばれる少なくとも一つを用いることを特徴とする難燃性発泡体の製造方法。

10. 請求項7ないし請求項9のいずれかに記載の難燃性発泡体の製造方法において、前記樹脂組成物に難燃助剤としてポリテトラフルオロエチレンを含有することを特徴とする難燃性発泡体の製造方法。

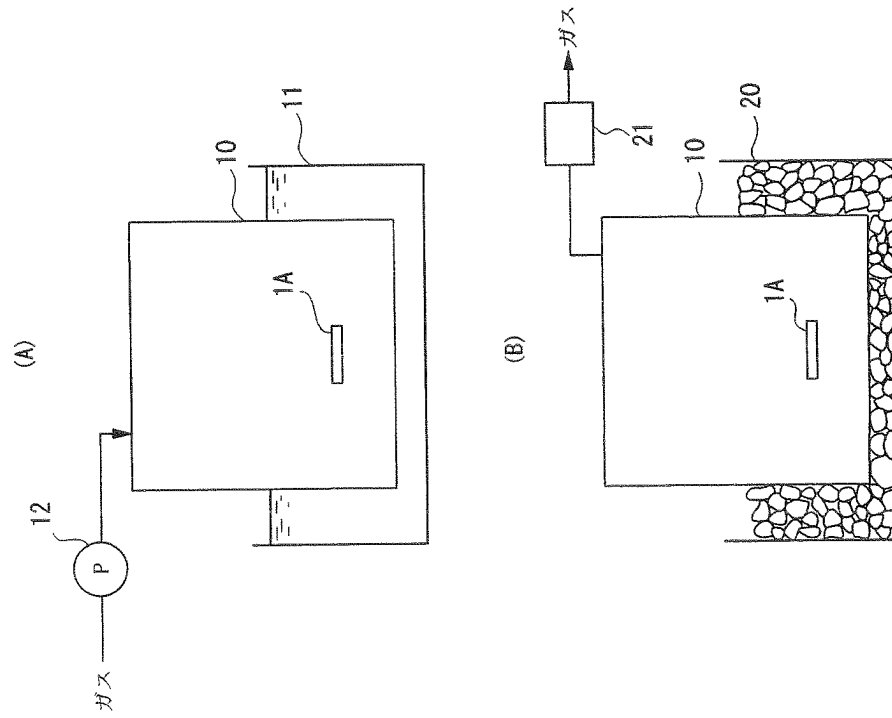
1/3

図 1



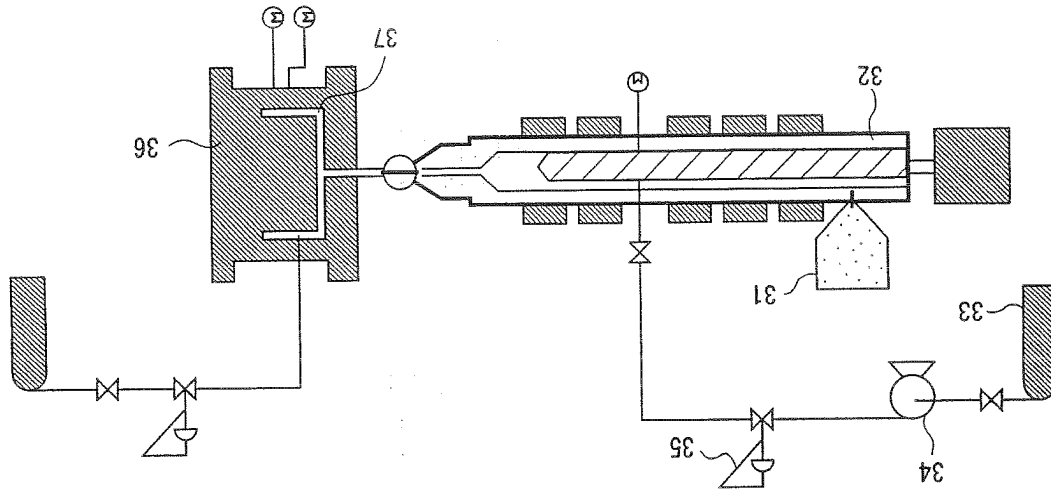
2/3

図 2



3/3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/06795	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁷ C08J9/12	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁷ C08J9/12, C08L69/00, 27/18, 83/04, C08K3/22, 3/32, 5/49	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-207487 A (Nitto Denko Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims; Par. No. [0036] (Family: none) 1, 4, 6
X Y	JP 2001-98103 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0014], [0017] to [0019] (Family: none) 1-2, 4, 6-7, 9 3, 5, 8, 10
X Y	EP 610953 A1 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 17 August, 1994 (17.08.94), Claims; page 5, lines 24 to 42 & JP 06-322168 A Claims; Par. No. [0017] & US 5670102 A 1-2, 6-7 3-5, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 27 September, 2002 (27.09.02)	Date of mailing of the international search report 15 October, 2002 (15.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/06795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-40229 A (Toray Industries, Inc.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; Par. Nos. [0015], [0020], [0113] to [0114] (Family: none)	5, 10
Y	JP 7-258532 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; Par. Nos. [0023] to [0027] (Family: none)	3, 8
Y	JP 8-176425 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	4, 9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/06795

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08J9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08J9/12, C08L69/00, 27/18, 83/04, C08K3/22, 3/32, 5/49

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案公報 1996-2002年

日本国実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
E X	J P 2002-207487 A (日東電工株式会社) 2002.07.26, 特許請求の範囲, 【0036】 (ファミリリーなし)	1, 4, 6
X	J P 2001-98103 A (積水化学工業株式会社) 2001.04.10, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0017】 - 【0019】 (ファミリリーなし)	1-2, 4, 6-7, 9, 3, 5, 8, 10
Y	E P 610953 A 1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994.08.17, 特許請求の範囲, 第5頁第24~第42行 & J P 06-322168 A, 特許請求の範囲, 【0017】 & U S 5670102 A	1-2, 6-7, 3-5, 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリリー文献

国際調査を完了した日

27.09.02

国際調査報告の発送日

15.10.02

国際調査機関の名称及びおて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区鏡が岡三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J 9553

電話番号 03-3581-1101

内線 3455

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/06795

C (続き) .

引用文献のカテゴリ*

関連すると認められる文献

引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示

関連する請求の範囲の番号

Y

J P 2001-40229 A (東レ株式会社) 2001.02.13, 特許請求の範囲, 【0015】, 【0020】, 【0113】 - 【0114】 (ファミリリーなし)

5, 10

Y

J P 7-258532 A (出光石油化学株式会社) 1995.10.09, 特許請求の範囲, 【0023】 - 【0027】 (ファミリリーなし)

3, 8

Y

J P 8-176425 A (出光石油化学株式会社) 1996.07.09, 特許請求の範囲, 【0024】 (ファミリリーなし)

4, 9

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)